

(19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)

(19) [Publication Office] Japanese Patent Office (JP)

(12) 【公報種別】 公開特許公報 (A)

(12) [Kind of Document] Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11) 【公開番号】 特開平 8 - 2 1 3 0 1 5

(11) [Publication Number of Unexamined Application] Japan Unexamined Patent Publication Hei 8 - 213015

(43) 【公開日】 平成 8 年 (1 9 9 6) 8 月 2 0 日

(43) [Publication Date of Unexamined Application] 1996 (1996) August 20 day

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びリチウム二次電池

(54) [Title of Invention] POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND LITHIUM SECONDARY BATTERY FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(51) 【国際特許分類第 6 版】

(51) [International Patent Classification 6th Edition]

H01M 4/58

H01M 4/58

10/40 Z

10/40 Z

【審査請求】 未請求

[Request for Examination] Examination not requested

【請求項の数】 3

[Number of Claims] 3

【出願形態】 F D

[Form of Application] Floppy disk

【全頁数】 5

[Number of Pages in Document] 5

(21) 【出願番号】 特願平 7 - 3 6 3 1 4

(21) [Application Number] Japan Patent Application Hei 7 - 36314

(22) 【出願日】 平成 7 年 (1 9 9 5) 1 月 3 1 日

(22) [Application Date] 1995 (1995) January 31 day

(71) 【出願人】

(71) [Applicant]

【識別番号】 0 0 0 0 0 2 1 8 5

[Applicant Code] 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

[Name] SONY CORPORATION (DB 69-055-3649)

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

[Address] Tokyo Shinagawa-ku Kitashinagawa 6-7-35

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 岩越 康申

[Name] Iwakoshi healthy stating

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号
ソニー株式会社内

[Address] Inside of Tokyo Shinagawa-ku Kitashinagawa 6-7-35
Sony Corporation (DB 69-055-3649)

(72) 【発明者】

(72) [Inventor]

【氏名】 世界 孝二

[Name] World Koji

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

[Address] Inside of Tokyo Shinagawa-ku Kitashinagawa 6-7-35

ソニー株式会社内

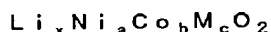
(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】 リチウム二次電池の自己放電特性やサイクル特性を向上させることができる正極活物質を得る。

【構成】 層状結晶構造を有し、かつ次式



($0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.3$ 、 $0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$ 、MはAl、V、Mn、Fe、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリチウム含有複合酸化物をリチウム二次電池用正極活物質とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 層状結晶構造を有し、次式 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$

($0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.3$ 、 $0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$ 、MはAl、V、Mn、Fe、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリチウム含有複合酸化物からなることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項2】 層状結晶構造が、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造である請求項1記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項3】 負極活物質としてリチウム又はリチウム化合物を使用し、正極活物質として請求項1又は2記載の正極活物質を使用したリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、リチウム二次電池の正極活物質として有用なリチウム含有複合酸化物に関する。

【0002】

Sony Corporation (DB 69-055-3649)

(74) [Attorney(s) Representing All Applicants]

[Patent Attorney]

(57) [Abstract]

[Objective] Self discharging characteristic and cycle property of lithium secondary battery positive electrode active material which it can improve is obtained.

[Constitution] To possess layer crystal structure, at same time next formula



Lithium containing composite oxide which is displayed with (A: for $0.8 \leq x \leq 1.2$, $0.01 \leq a \leq 0.99$, $0.01 \leq b \leq 0.99$, $0.01 \leq c \leq 0.3$, $0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$ and the M is chosen from Al, V, Mn, Fe and the Cu and Zn element of at least 1 kind which) is designated as positive electrode active material for lithium secondary battery.

[Claim(s)]

[Claim 1] It possesses layer crystal structure, next formula $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$

Positive electrode active material for lithium secondary battery which consists of lithium containing composite oxide which is displayed with (As for $0.8 \leq x \leq 1.2$, $0.01 \leq a \leq 0.99$, $0.01 \leq b \leq 0.99$, $0.01 \leq c \leq 0.3$, $0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$ and the M is chosen from Al, V, Mn, Fe and the Cu and Zn element of at least 1 kind which) and densely makes feature.

[Claim 2] Layer crystal structure, positive electrode active material for lithium secondary battery which is stated in Claim 1 which is a $\alpha\text{-NaFeO}_2$ type crystal structure.

[Claim 3] Lithium secondary battery which uses positive electrode active material which uses lithium or lithium compound as the negative electrode active material, it states in Claim 1 or 2 as positive electrode active material.

[Description of the Invention]

[0001]

[Field of Industrial Application] This invention regards useful lithium containing composite oxide as positive electrode active material of lithium secondary battery.

[0002]

【従来の技術】リチウム二次電池は、各種電子機器において、高出力、高エネルギー密度を達成できる充放電可能なポータブル電源として注目されており、活発に研究が進められている。

【0003】リチウム二次電池は、負極活物質としてリチウム又はリチウム化合物を使用するものであり、その負極材料としては、一般に、リチウム（リチウムイオンを含む）を可逆的にドーブ、脱ドーブできる導電性高分子もしくは層状化合物（炭素材料、金属酸化物等）、金属リチウム又はリチウム合金が使用されている。

【0004】一方、正極を形成する正極活物質としては、スピネル類縁結晶構造を有する LiMn_2O_4 や層構造を有する Li_xMeO_2 （ $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$ ）（特公昭63-59507号公報）などのリチウムをドーブ、脱ドーブすることができる遷移金属とリチウムとの複合酸化物が使用されている。

【0005】このようなリチウム二次電池において、自己放電特性や構造安定性等の保存特性や電池のサイクル特性は、電極活物質や電解液に依存しているため、これらの特性の改善のためには、電極活物質や電解液の改良が不可欠となっている。そこで、従来よりこれらについて、種々の提案がなされている。

【0006】例えば、正極活物質に関しては、上述の層構造を有する Li_xMeO_2 （ $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}$ ）は、リチウムを脱離させると4.0V vs. Li^+/Li 以上の電位を示すことや、リチウムの挿入脱離量が大いことから、非水電解液リチウム二次電池用の正極活物質として有用な酸化物となっているが、電極電位が高いため、電解液の分解や副反応が引き起こされやすいので、自己放電や安全性上の問題点を有している。そこで、これまでに Li_xCoO_2 中のCo元素の一部をAl、In、Sn、W、Mn、Ta、Ti、Nb等の異種金属で置換する試みがなされている。より具体的には、特開昭63-121258号公報には $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{D}_w\text{O}_2$ （Aはアルカリ金属で $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、Bは遷移金属で $0.85 \leq y \leq 1.00$ 、CはAl、In又はSnで $0.001 \leq z \leq 0.10$ 、DはA以外のアルカリ金属；B以外の遷移金属；IIa族元素；又はAl、In、Sn、C、N及びOを除くIIb~VIb族の第2~6周期の元素で $0.001 \leq w \leq 0.10$ ）が提案されており、また、特開平3-201368号公報には、 $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ （ $0.85 \leq x \leq 1.3$ 、 $0.05 \leq y \leq 0.35$ 、MはW、Mn、Ta、Ti及びNbから選ばれる少なくとも一種）が提案されてい

[Prior Art] Lithium secondary battery is observed, as chargeable and dischargeable portable power supply which can achieve high output and the high energy density in various electronic equipment, research is advanced actively.

[0003] As for lithium secondary battery, being something which uses lithium or lithium compound as the negative electrode active material, as negative electrode material, generally, conductive polymer or layered compound which in the reversible doped and undoped it is possible lithium (lithium ion is included.) (Such as carbon material and metal oxide), the metallic lithium or lithium alloy is used.

[0004] On one hand, composite oxide of transition metal and lithium which doped and the undoped it is possible Li_xMeO_2 ($\text{Me}=\text{Co}$ and Ni) (Japan Examined Patent Publication Sho 63-59507 disclosure) or other lithium which possesses the LiMn_2O_4 and layered structure which possess spinel analog crystal structure as positive electrode active material which forms the positive electrode, is used.

[0005] In this kind of lithium secondary battery, as for cycle property of self discharging characteristic and structural stability or other storage property and the battery, because it depends on electrode active substance and electrolyte solution, for improving these characteristic, improvement of electrode active substance and electrolyte solution has become essential. Then, various proposition has done from until recently concerning these.

[0006] In regard to for example positive electrode active material, Li_xMeO_2 ($\text{Me}=\text{Co}$ and Ni) which possesses above-mentioned layered structure, when lithium is removed, it shows voltage above 4.0V vs. Li^+/Li , it has become the useful oxide from fact that intercalation-deintercalation quantity of lithium is large, as the positive electrode active material for nonaqueous electrolyte lithium secondary battery, but because electrode potential is high, because disassembly and side reaction of electrolyte solution are easy to be pulled up, it has possessed problem on self discharging and safety. Then, so far attempt which is substituted with Al, the In, Sn, W, Mn, Ta, Ti and the Nb or other dissimilar metal has done portion of Co element in Li_xCoO_2 . more concretely, $\text{A}_x\text{B}_y\text{C}_z\text{D}_w\text{O}_2$ (As for A with alkali metal as for $0.05 \leq x \leq 1.10$ and B with the transition metal as for $0.85 \leq y \leq 1.00$ and C with Al, In or the Sn as for $0.001 \leq z \leq 0.10$ and D alkali metal other than the A; transition metal other than B; Group IIa element; with element of the 2nd to 6 cycle of IIb to Group VIb which excludes or Al, the In, Sn, C, N and O $0.001 \leq w \leq 0.10$) is proposed by Japan Unexamined Patent Publication Showa 63-121258 disclosure, in addition, $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ ($0.85 \leq x \leq 1.3$, $0.05 \leq y \leq 0.35$ and M are chosen from W, the Mn,

る。

【0007】また、リチウムとコバルトを含有する複合酸化物中のコバルトを、より安価なニッケルに代えることについても研究されており、例えば、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 1$) (J. Power. Sources, 43-44, 595(1993))、 Li_xNiO_2 (J. Electrochem. Soc., 140, 1862(1993)) 等が提案されている。また、ニッケルをマンガンに置換した $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ($0 \leq y \leq 0.5$) (Solid State Ionics, 57, 311(1992)) 等も提案されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リチウムとニッケルを含有する複合酸化物中のニッケルの一部を異種金属で置換するという従来の異種金属固溶による正極活物質の改良によっては、正極活物質の特性を十分に向上させることができず、放電容量の低下や活物質の微粉化が問題となっている。したがって、それらは実用化されるには至っていない。

【0009】本発明は、このような従来技術の課題を解決しようとするものであり、リチウム二次電池の自己放電特性や構造安定性等の保存特性や電池のサイクル特性を向上させることのできる正極活物質を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ の複合酸化物中のニッケル及びコバルトの少なくとも一部を特定の元素で置換することにより上記の目的を達成できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0011】即ち、本発明は、層状結晶構造を有し、次式



($0.8 \leq x \leq 1.2$ 、 $0.01 \leq a \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.99$ 、 $0.01 \leq c \leq 0.3$ 、 $0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$ 、MはAl、V、Mn、Fe、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素)で表されるリチウム含有複合酸化物からなることを特徴とするリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【0012】また、このような正極活物質を正極に使用

Ta, Ti and Nb at least one kind) is proposed to Japan Unexamined Patent Publication Hei 3 - 201368 disclosure.

[0007] In addition, concerning from replacing cobalt in composite oxide which contains lithium and cobalt, to inexpensive nickel we are researched, the for example $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ ($0 < y < 1$) (J. Power. Sources, 43-44, 595(1993)) and Li_xNiO_2 (Journal of the Electrochemical Society (0013-4651, JESOPAN) 140, 1862(1993)) etc are proposed. In addition, also $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$ ($0 < y < 0.5$) (Solid State Ionics, 57, 311(1992)) etc which substitutes nickel in themanganese is proposed.

[0008]

[Problems to be Solved by the Invention] But, with conventional dissimilar metal solid solution that with not be able to improve positive electrode active material, the characteristic of positive electrode active material it improves in fully densely, substitutes the portion of nickel in composite oxide which contains lithium and thenickel with dissimilar metal, fine powdering of decrease and active substance of discharge capacity has become problem. Therefore, as for those it is utilized, it has not reached.

[0009] As for this invention, being something which it tries to solve problem of this kind of Prior Art, cycle property of self discharging characteristic and structural stability or other storage property and battery of lithium secondary battery positive electrode active material which can improve is offered densely makes the objective.

[0010]

[Means to Solve the Problems] This inventor can achieve above-mentioned object with nickel in the composite oxide of $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ and substituting at least portion of cobalt with specific element densely to discover, this invention it reached to completion.

[0011] Namely, this invention has layer crystal structure, next formula



Positive electrode active material for lithium secondary battery which consists of lithium containing composite oxide which is displayed with (As for $0.8 \leq x \leq 1.2$, $0.01 \leq a \leq 0.99$, $0.01 \leq b \leq 0.99$, $0.01 \leq c \leq 0.3$, $0.8 \leq a+b+c \leq 1.2$ and the M is chosen from Al, V, Mn, Fe and the Cu and Zn element of at least 1 kind which) and densely makes feature is offered.

[0012] In addition, this kind of positive electrode active materi

し、負極活物質としてリチウム又はリチウム化合物を使用したリチウム二次電池を提供する。

【0013】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明の正極活物質は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ の複合酸化物中のニッケル及びコバルトの一部をAl、V、Mn、Fe、Cu及びZnから選ばれた少なくとも1種の元素で置換したものであり、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ であられるものである。ここで、 x は、0.8～1.2の範囲の数値をとり、好ましくは1である。 a は、 b 及び c に対して大きくする程、安価なニッケルの割合を多くすることができるので、製造コストを低下させる点からは好ましいが、ニッケルの割合が多くなりすぎると自己放電特性やサイクル特性が低下するので、 a を0.01～0.99範囲とし、 b を0.01～0.99、 c を0.01～0.3、 $a+b+c$ を0.8～1.2とする。この c が小さすぎると本発明の効果を得ることができず、大きすぎると層状の結晶構造がくずれ、電池容量が低下するので好ましくない。

【0015】また、このリチウム含有複合酸化物は層状の結晶構造を有するものとする。好ましくは、 Li_xCoO_2 と類似の $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するものとする。これにより、リチウムを可逆的にドーブ、脱ドーブできる正極活物質とすることができる。

【0016】このようなリチウム含有複合酸化物の製造方法については特に制限はないが、例えば、各金属のモル比が所定の値となるように原料の金属塩を混合し、その混合物を焼成することにより得ることができる。

【0017】本発明のリチウム含有複合酸化物は、従来のLi含有複合酸化物と同様に正極活物質として使用することができる。例えば、公知の導電剤や結着剤と混合し、成形することによりリチウム二次電池の正極として有用なものとなる。この場合、本発明のリチウム含有複合酸化物は、非水電解液リチウム二次電池、全固体リチウム二次電池等のいずれのタイプのリチウム電池の正極活物質としても使用することができる。

【0018】本発明のリチウム二次電池は、上述の本発明のリチウム含有複合酸化物を正極活物質として使用したものであり、それ以外の構成は従来のリチウム二次電池と同様にすることができる。

【0019】即ち、負極活物質としてはリチウム又はリ

al is used for positive electrode, lithium secondary battery which uses lithium or lithium compound as negative electrode active material is offered.

[0013] Below, this invention is explained in detail.

[0014] Positive electrode active material of this invention, nickel in composite oxide of $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ and portion of cobalt being something which is substituted with the element of at least 1 kind which is chosen from Al, V, the Mn, Fe and Cu and Zn, is something which is displayed with the $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$. Here, x takes numerical value of range of 0.8 to 1.2, it is preferably 1. Because as for a , because ratio of extent and inexpensive nickel which are enlarged vis-a-vis b and c can be made many, production cost it is desirable from point which decreases, but when ratio of nickel becomes too many, self discharging characteristic and cycle property decrease, a is designated as 0.01 to 0.99 range, b 0.01 to 0.99 and c 0.01 to 0.3 and $a+b+c$ are designated as 0.8 to 1.2. When this c is too small, not be able to acquire effect of the this invention, when it is too large, crystal structure of layer to deteriorate, because battery capacity decreases, it is not desirable.

[0015] In addition, this lithium containing composite oxide possess crystal structure of layer. Possess preferably, Li_xCoO_2 and similar $\alpha\text{-NaFeO}_2$ type crystal structure. Because of this, it can make positive electrode active material which in reversible doped and undoped it is possible lithium.

[0016] Concerning manufacturing method of this kind of lithium containing composite oxide there is not especially restriction. In order for mole ratio of for example each metal to become specified value, it can mix metal salt of starting material, it can acquire by calcining mixture.

[0017] In same way as conventional Li-containing composite oxide you can use lithium containing composite oxide of this invention, as the positive electrode active material. It mixes with conductor and adhesive of for example public knowledge, it becomes useful ones by forming as positive electrode of lithium secondary battery. In this case, as positive electrode active material of lithium battery of nonaqueous electrolyte lithium secondary battery and totally solid lithium secondary battery or other notype you can use lithium containing composite oxide of this invention.

[0018] As for lithium secondary battery of this invention, being something which uses lithium containing composite oxide of the above-mentioned this invention as positive electrode active material, it can make constitution other than that similar to conventional lithium secondary battery.

[0019] Namely, lithium or lithium compound is used as negative

チウム化合物を使用する。従って、負極はリチウムをドーブ、脱ドーブできる材料、金属リチウム又はリチウム合金を使用して構成する。このような負極の構成材料のうちリチウムをドーブ、脱ドーブできる材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等）、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素質材料、あるいはポリアセチレン、ポリピロール等のポリマーなどを使用することができる。また、リチウム合金としては、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-インジウム合金等を使用することができる。また、このような材料から負極を形成するに際しては、公知の結着剤等を添加することができる。

【0020】また、リチウム二次電池に非水電解液を使用する場合にその非水電解液としては、従来の非水系リチウム二次電池に使用されている非水電解液と同様のものを使用することができる。すなわち、非水電解液の非水溶媒としては、例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、スルホラン、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、2-メチルテトラヒドロフラン、3-メチル-1, 3-ジオキソラン、プロピオン酸メチル、酪酸メチル、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等を使用することができる。特に、電圧に安定な点からプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート等の環状カーボネート類、又はジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート等の鎖状カーボネート類を使用することが好ましい。また、このような非水溶媒は、1種または2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0021】また、非水溶媒に溶解させる電解質としては、例えば、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等を使用でき、このうち特に LiPF_6 や LiBF_4 を使用することが好ましい。

【0022】本発明の電池は、電池形状については特に限定されることはない。円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の種々の形状にすることができる。

【0023】

【作用】本発明の正極活物質は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$
 $(0.8 \leq x \leq 1.2, 0.01 \leq a \leq 0.99, 0.01 \leq b \leq 0.99, 0.8 \leq c \leq 0.3, 0.$

e electrode active material. Therefore, as for negative electrode using material, metallic lithium or lithium alloy which doped and undoped it is possible, lithium it constitutes. doped and undoped for example pyrolyzed carbon and cokes (Such as pitch coke, needle coke and petroleum coke), graphite, the glassy carbon and organic polymer pyrolyzate (Those which calcine phenolic resin and furan resin etc with suitable temperature and the carbonization they do.), carbon fiber, activated carbon or other carbonaceous material or polyacetylene and the polypyrrole or other polymer etc can be used as material which it is possible inside lithium of constituent material of this kind of negative electrode. In addition, lithium-aluminum alloy and lithium-indium alloy etc can be used as the lithium alloy. In addition, when negative electrode is formed from this kind of material, the adhesive etc of public knowledge can be added.

[0020] In addition, when nonaqueous electrolyte solution is used for lithium secondary battery, those which are similar to nonaqueous electrolyte solution which is used for conventional nonaqueous lithium secondary battery as nonaqueous electrolyte solution, can be used. As nonaqueous solvent of namely, nonaqueous electrolyte solution, for example propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate, the γ-butyrolactone, sulfolane, 1,2-dimethoxyethane, 1,2-diethoxyethane, 2-methyl tetrahydrofuran and 3-methyl-1,3-dioxolane, methyl propionate, methyl butyrate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate and dipropyl carbonate etc can be used. Especially, stability uses propylene carbonate, ethylene carbonate, butylene carbonate, vinylene carbonate or other cyclic carbonate, the dimethyl carbonate, diethyl carbonate and dipropyl carbonate or other linear carbonate for voltage from the point of view is desirable. In addition, you can use this kind of nonaqueous solvent, combining one, two or more kinds.

[0021] In addition, be able to use for example LiClO_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , the LiBF_4 , LiCF_3SO_3 and $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ etc as electrolyte which is melted in the nonaqueous solvent, uses especially LiPF_6 and LiBF_4 among these densely is desirable.

[0022] As for battery of this invention, concerning battery shape there are no times when especially it is limited. It can make cylinder, rectangular type, coin type and button type or other various shape.

[0023]

[Work or Operations of the Invention] As for positive electrode active material of this invention, $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ It is displayed with (As for $0.8 \leq x \leq 1.2, 0.01 \leq a \leq 0.99, 0.01 \leq b \leq 0.99, 0.8 \leq c \leq 0.3, 0.08 \leq a + b + c \leq 1.2$ and

$0.8 \leq a + b + c \leq 1.2$ 、MはAl、V、Mn、Fe、Cu及びZnから選ばれる少なくとも1種の元素)で表される。このリチウム含有複合酸化物は、 $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ の複合酸化物中のニッケル及びコバルトの少なくとも一部を、Al、V、Mn、Fe、Cu又はZnという特定の元素で置換したものからなるので、 Li_xCoO_2 に比して安価に得ることができる。また、異種金属固溶による結晶構造の安定化により、自己放電が顕著に抑制され、サイクル特性が向上したものである。

【0024】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

【0025】実施例1

正極活物質を合成するために、市販の特級試薬の硝酸リチウムと炭酸ニッケルと四三酸化コバルトと水酸化アルミニウムを、 $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}$ のモル比が10:8:1:1になるように秤量し、十分に混合した後、アルミナ坩堝中に入れて酸素雰囲気中で750°Cで約15時間焼成し、室温まで空冷した。得られた焼成物をX線回折分析で調べたところ、層状結晶構造を有しており、所期の正極活物質であることが確認できた。

【0026】このようにして得られた正極活物質を使用し、次のようにしてリチウム二次電池を作製した。

【0027】合成した正極活物質を粉砕し、その粉砕物とグラファイトとポリビニリデンフルオライドとを重量比で、90:7:3の割合で秤量し、混合した。この混合粉体を、直径15mmの円形に加圧成型してペレットを得、これを減圧下120°Cで12時間乾燥することにより正極を作製した。

【0028】一方、負極としては、厚さ1.85mmのリチウム箔を直径15mmの円形に打ち抜いたものを作製した。非水電解液には、プロピレンカーボネート(PC)に LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解したものを調製した。また、セパレータとしてポリプロピレン製微孔薄膜を用意した。

【0029】そして、これら正極、負極、電解液及びセパレータを用いて、図1に示したように、負極缶1にリチウムメタル製負極2を圧着し、一方、正極缶6に正極

theM is chosen from Al, V, Mn, Fe and the Cu and Zn element of at least 1 kind which). Because this lithium containing composite oxide, nickel in composite oxide of $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ and at least portion of cobalt, it consists of those which are substituted with the specific element, Al, V, Mn, Fe, Cu or Zn, comparing to Li_xCoO_2 , it can acquire in inexpensive. In addition, self discharging is controlled remarkably with dissimilar metal solid solution by the stabilization of crystal structure, becomes something where cycle property improves.

[0024]

[Working Example(s)] Below, this invention is explained concretely with Working Example.

[0025] Working Example 1

In order to synthesize positive electrode active material, lithium nitrate and nickel carbonate and the cobalt(II,III) oxide and aluminum hydroxide of commercial special grade reagent, in order for mole ratio of $\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Al}$ to become 10:8:1:1, measured weight it did, after mixing to fully, inserting in alumina crucible, with oxygen atmosphere approximately 15 hours it calcined with 750°C, air cooling did to room temperature. when sinter which is acquired was inspected with the x-ray diffraction analysis, we have possessed layer crystal structure, it is a anticipated positive electrode active material, you could verify densely.

[0026] Positive electrode active material which it acquires in this way was used, lithium secondary battery was produced following way.

[0027] Powder fragment it did positive electrode active material which it synthesizes, with weight ratio, the measured weight did milled product and graphite and poly vinylidene fluoride at ratio of 90:7:3, mixed. press molding doing this mixed powder, in round of diameter 15 mm, you obtained the pellet, you produced positive electrode this 12 hours by drying with the 120°C under vacuum.

[0028] On one hand, those which drive out lithium foil of thickness 1.85 mm in round of diameter 15 mm as negative electrode were produced. Those which melt LiPF_6 in propylene carbonate (PC) at ratio of 1 mole/liter were manufactured in nonaqueous electrolyte solution. In addition, polypropylene micropore thin film was prepared as separator.

[0029] And, these positive electrode, making use of negative electrode, electrolyte solution and separator, as shown in Figure 1, lithium metal make negative electrode 2 pressure bonding wa

4を圧着し、両極の間にセパレータ3を配し、双方の電池缶をガスケット5を介して封じることによりコイン型電池（直径20mm、厚さ2.5mm）を作製した。

【0030】実施例2

正極活物質を合成するために、合成材料として、市販の特級試薬の水酸化リチウムと酸化ニッケルと四三酸化コバルトと三二酸化バナジウムとを、Li: Ni: Co: Vのモル比が10: 8: 1.9: 0.1になるように秤量した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウム二次電池を作製した。

【0031】実施例3

正極活物質を合成するために、合成材料として、市販の特級試薬の水酸化リチウムと酸化ニッケルと四三酸化コバルトと酸化マンガンとを、Li: Ni: Co: Mnのモル比が10: 7: 2: 1になるように秤量した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウム二次電池を作製した。

【0032】実施例4

正極活物質を合成するために、合成材料として、市販の特級試薬の水酸化リチウムと炭酸ニッケルと四三酸化コバルトと三二酸化鉄とを、Li: Ni: Co: Feのモル比が10: 7: 1: 2になるように秤量した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウム二次電池を作製した。

【0033】実施例5

正極活物質を合成するために、合成材料として、市販の特級試薬の水酸化リチウムと炭酸ニッケルと四三酸化コバルトと酸化銅とを、Li: Ni: Co: Cuのモル比が10: 7: 2.5: 0.5になるように秤量した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウム二次電池を作製した。

【0034】実施例6

正極活物質を合成するために、合成材料として、市販の特級試薬の硝酸リチウムと酸化ニッケルと四三酸化コバ

done in the negative electrode can 1, on one hand, positive electrode 4 pressure bonding was done in positive electrode can 6, theseparator 3 was allotted between both electrodes, coin type battery (diameter 20 mm and thickness 2.5 mm) was produced bythrough gasket 5, sealing both battery can.

[0030] Working Example 2

In order in order to synthesize positive electrode active material, lithium hydroxide and nickel oxide andthe cobalt(II,III) oxide and three dioxide vanadium of commercial special grade reagent, for mole ratio of Li: Ni: Co: V tobecome 10:8:1.9: 0.1 as synthetic material, measured weight other than doing, positive electrode active materialwas synthesized in same way a Working Example 1, furthermore lithium secondary batterywas produced.

[0031] Working Example 3

In order in order to synthesize positive electrode active material, lithium hydroxide and nickel oxide andthe cobalt(II,III) oxide and manganese oxide of commercial special grade reagent, for mole ratio of Li: Ni: Co: Mn tobecome 10:7:2:1 as synthetic material, measured weight other than doing, positive electrode active materialwas synthesized in same way as Working Example 1, furthermore lithium secondary batterywas produced

[0032] Working Example 4

In order in order to synthesize positive electrode active material, lithium hydroxide and nickel carbonate andthe cobalt(II,III) oxide and iron(III) oxide of commercial special grade reagent, for mole ratio of Li: Ni: Co: Fe tobecome 10:7:1:2 as synthetic material, measured weight other than doing, positive electrode active materialwas synthesized in same way as Working Example 1, furthermore lithium secondary batterywas produced.

[0033] Working Example 5

In order in order to synthesize positive electrode active material, lithium hydroxide and nickel carbonate andthe cobalt(II,III) oxide and copper oxide of commercial special grade reagent, for mole ratio of Li: Ni: Co: Cu tobecome 10:7:2.5:0.5 as synthetic material, measured weight other than doing, positive electrode active materialwas synthesized in same way as Working Example 1, furthermore lithium secondary batterywas produced.

[0034] Working Example 6

In order in order to synthesize positive electrode active material, lithium nitrate and nickel oxide andthe cobalt(II,III) oxide and

ルトと酸化亜鉛とを、Li : Ni : Co : Znのモル比が10 : 8 : 1.5 : 0.5になるように秤量した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウム二次電池を作製した。

[0035] 比較例1

正極活物質を合成するために、合成材料として、市販の特級試薬の水酸化リチウムと酸化ニッケルと四三酸化コバルトとを、Li : Ni : Coのモル比が10 : 9 : 1になるように秤量した以外は、実施例1と同様に正極活物質を合成し、さらにリチウム二次電池を作製した。

[0036] 評価

実施例1～6及び比較例1で得られた電池のサイクル特性を評価するために、充放電サイクル試験を、充電電流1mA、充電電圧4.2V、放電電流1mA、放電終止電圧2.5Vという条件で行い、所定の充放電サイクルごとの容量保持率(%)を求めた。この結果を図2に示す。

[0037] また、各電池の自己放電特性を評価するために、4.2V充電状態で1週間室温で保存したときの放電容量の減少率を自己放電率として求めた。この結果を表1に示す。

[0038]

【表1】

	自己放電率 (%)
実施例1	5.8
実施例2	6.5
実施例3	6.9
実施例4	5.7
実施例5	6.0
実施例6	7.2
比較例1	8.7

図2から、実施例の電池は比較例1の電池に対していずれもサイクル特性が向上していることがわかる。

[0039] また、実施例の電池はいずれも放電時の平

zinc oxide of commercial special grade reagent, for mole ratio of Li : Ni : Co : Zn to become 10:8:1.5:0.5 as synthetic material, measured weight other than doing, positive electrode active material was synthesized in same way as Working Example 1, furthermore lithium secondary battery was produced

[0035] Comparative Example 1

In order in order to synthesize positive electrode active material, lithium hydroxide and nickel oxide and the cobalt(II,III) oxide of commercial special grade reagent, for mole ratio of Li : Ni : Co to become 10: 9 : 1 as synthetic material, measured weight other than doing, positive electrode active material was synthesized in the same way as Working Example 1, furthermore lithium secondary battery was produced.

[0036] Appraisal

In order to appraise cycle property of battery which is acquired with the Working Example 1 to 6 and Comparative Example 1, charge-discharge cycle test, was done with condition, charging current 1 mA, the charging voltage 4.2V, discharge current 1 mA and voltage after stopping discharge 2.5V, capacity retention (%) every of specified charge-discharge cycle was sought. Result is shown in Figure 2.

[0037] In addition, when in order to appraise self discharging characteristic of each battery, with the 4.2V charged state retaining with 1 week room temperature, it sought decrease of discharge capacity as autodischarge ratio. Result is shown in Table 1.

[0038]

[Table 1]

From Figure 2, as for battery of Working Example in each case cycle property has improved vis-a-vis battery of Comparative Example 1, understands densely.

[0039] In addition, battery of Working Example in each case a

均作動電圧が3.5～4.0Vの間であり、比較例の電池と同様であった。したがって、実施例のように、リチウム、ニッケル及びコバルト含有複合酸化物のニッケル又はコバルトを特定の元素で置換した場合にも、置換しない場合と同様の動作電圧が得られることがわかる。

【0040】さらに、表1から、実施例の電池は自己放電特性も向上していることがわかる。

【0041】

【発明の効果】リチウム二次電池の正極活物質として本発明の正極活物質を使用すると、電池の自己放電特性や構造安定性等の保存特性やサイクル特性を向上させることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

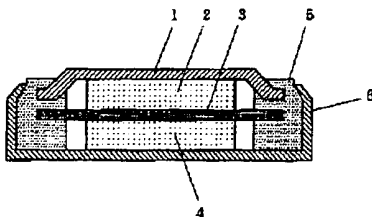
【図1】実施例及び比較例で作製した電池の断面説明図である。

【図2】実施例及び比較例の電池のサイクル特性図である。

【符号の説明】

- 1 負極缶
- 2 リチウムメタル製負極
- 3 セパレータ
- 4 正極
- 5 ガasket
- 6 正極缶

【図1】



verage operating voltage of the when discharging between 3.5 to 4.0V, was similar to battery of Comparative Example. Therefore, like Working Example, when nickel or cobalt of lithium, nickel and the cobalt-containing composite oxide is substituted with specific element, operating voltage which is dissimilar to case where it does not substitute it is acquired you understand densely.

[0040] Furthermore, from Table 1, battery of Working Example has improved the self discharging characteristic, understands densely.

[0041]

[Effects of the Invention] When positive electrode active material of this invention is used as positive electrode active material of lithium secondary battery, the self discharging characteristic and structural stability or other storage property and cycle property of battery it improves densely it becomes possible.

[Brief Explanation of the Drawing(s)]

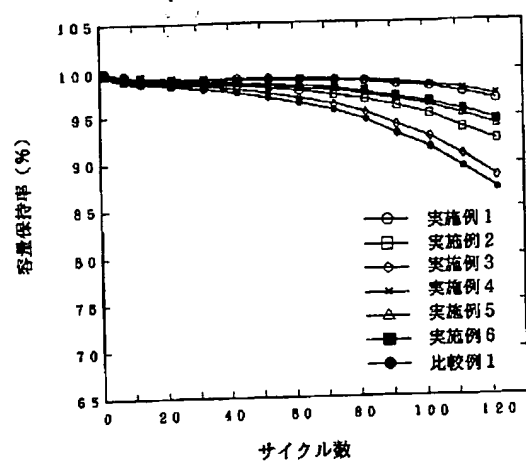
[Figure 1] It is a cross section explanatory diagram of battery which is produced with Working Example and Comparative Example.

[Figure 2] It is a cyclic characteristic graph of battery of Working Example and Comparative Example.

[Explanation of Reference Signs in Drawings]

- 1 negative electrode can
- 2 lithium metal make negative electrode
- 3 separator
- 4 positive electrode
- 5 gasket
- 6 positive electrode can

[Figure 1]



【図 2】

[Figure 2]

THIS PAGE BLANK (USPTO)